

⑥日本国特許庁(JP)

①特許出願公告

②特許公報(B2) 昭63-28443

④Int.Cl.

C 08 F 255/00
2/02
C 08 J 9/16

識別記号

MQC 6681-4J
CES 8517-4F

③公告 昭和63年(1988)6月8日

発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 改質ポリオレフィン系重合体粒子の製法

⑥特願 昭58-105368

⑦公開 昭59-230013

⑧出願 昭58(1983)6月13日

⑨昭59(1984)12月24日

⑩発明者 小林茂 大阪府高槻市安岡寺町2丁目17-19

⑪発明者 中村宗弘 大阪府堺市鳥飼西5丁目5-31

⑫出願人 総合化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑬代理人 弁理士 朝日奈宗太

審査官 柿沢紀世雄

⑭参考文献 特開 昭49-10989 (JP, A) 特開 昭56-53146 (JP, A)

特公 昭48-16346 (JP, B2) 特公 昭54-12518 (JP, B2)

特公 昭56-9928 (JP, B2)

①特許請求の範囲

1. 予め架橋されたポリオレフィン系重合体粒子に該重合体粒子を溶解または膨潤させる重合性ビニルモノマーを含浸させ、重合させて改質ポリオレフィン系重合体粒子を製造するにあたり、予め架橋されたポリオレフィン系重合体粒子に重合性ビニルモノマーを重合させる触媒を含浸させたのち、重合性ビニルモノマーを含浸させることを特徴とする改質ポリオレフィン系重合体粒子の製法。

2. 前記重合性ビニルモノマーがステレン系モノマーである特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 前記予め架橋されたポリオレフィン系重合体粒子の架橋度が10~80重量%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

発明の詳細な説明

本発明は改質ポリオレフィン系重合体粒子の製法に関する。さらに詳しくは、ポリオレフィン系重合体粒子に該ポリオレフィン系重合体粒子を溶解または膨潤させる重合性ビニルモノマーを適切に、かつ均一に含浸させ、粒子の合なく該重合性ビニルモノマーの該ポリオレフィン系重合体粒子への含浸重合を行なうとともに優れた品質の発泡成形体を与える重合性ビニルモノマー含浸重合ポリオレフィン系重合体粒子(改質ポリオレフィ

ン系重合体粒子)の製法に関する。

ポリオレフィン系重合体、とくにポリエチレン系重合体からえられる発泡成形体は強烈で破壊されにくく、繰り返し使用にたえるなどの特徴を有する優れた包装資材であるが、発泡成形時の収縮が大きく成形体寸法精度が劣る、成形体が柔らかく被膜性能が劣るなどの欠点を有している。かかる欠点はポリオレフィン系重合体の特性である剛性の低さに起因するものであり、その改良法としてポリオレフィン系重合体に該ポリオレフィン系重合体を溶解または膨潤せしむる重合性ビニルモノマー、とくにステレンモノマーを含浸させ、重合させる方法が提案されている。

ポリオレフィン系重合体にステレンモノマーなどを含浸させ重合させる方法としては水分散媒中にポリオレフィン系重合体粒子を分散させ、ステレンモノマーなどを重合させる触媒およびポリオレフィン系重合体粒子を架橋させる架橋剤を溶解させたステレンモノマーなどを添加し、ステレンモノマーなどをポリオレフィン系重合体粒子に含浸させたのち重合および架橋させるのが一般である。

前記方法でステレンモノマーなどをポリオレフィン系重合体に含浸させるばかり、ステレンモノマーなどを含浸させたポリオレフィン系重合体粒

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特公 昭 63-28443

3

子は非常に合一化しやすく合一化した粒子は含浸されたモノマーの重合とともに固化し、塊化する。ポリオレフィン系重合体粒子が溶融するような高温で前記モノマーの重合を行なうとポリオレフィン系重合体粒子自身が溶融し、融着しやすい状態になるためより合一化しやすい。したがつてポリオレフィン系重合体の軟化温度以下の温度で前記モノマーの重合を行なうのが通常である。それゆえステレンモノマーなどをポリオレフィン系重合体粒子に均一に含浸させるため、ステレンモノマーなどを徐々に添加し、かつ含浸時間を長くする必要がある。かかる方法で含浸させても含浸されにくいため含浸される前にステレンモノマーなどが水中で単独で重合してしまうなどの欠点がある。

前記含浸を容易に行なう方法として軟化点の低い特定のポリオレフィン系重合体を使用したり、ジオクチルフタレートなどの可塑剤などをポリオレフィン系重合体に添加する方法などが提案されているが、前記方法でステレンモノマーを含浸させたポリオレフィン系重合体粒子からえられた発泡成形体は耐熱性、成形体寸法安定性が低く、かつステレンモノマー含浸重合による剛性向上効果が低減される。さらにポリオレフィン系重合体にステレンモノマーなどを含浸させ、重合、架橋させる方法は架橋剤が重合反応で無駄に消費されるためか、非常に多く必要とされる欠点がある。

一方、架橋オレフィン系重合体を多量の有機溶剤に溶解させたのち、メタクリレート系单體を加えて重合させる方法が提案されている。前記方法では架橋ポリオレフィンの軟化温度以下でメタクリレート系单體が含浸されるが、多量の溶剤で溶解されているため非常に融着や合一化しやすく、高温に川めず、含浸時間が長くなる。また重合終了後、架橋オレフィン系重合体の溶解に使用した有機溶剤を除去するのに多大な労力を要する欠点がある。

本発明者らはかかる諸欠点を解消するため観察研究を重ねた結果、予め架橋されたポリオレフィン系重合体（以下、PO系架橋重合体という）粒子に該重合体粒子を溶解または膨潤させる重合性ビニルモノマーを含浸させ、重合させて改質ポリオレフィン系重合体粒子を製造するにあたり、PO系架橋重合体粒子に重合性ビニルモノマーを

重合させる触媒（以下、重合触媒という）を含浸させたのち、重合性ビニルモノマーを含浸させて改質ポリオレフィン系重合体粒子をうることにより、前記諸欠点を解消することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明においてPO系架橋重合体粒子に重合性ビニルモノマーの重合触媒を含浸させたのち重合性ビニルモノマーを含浸させることにより、重合性ビニルモノマーを含浸させる温度を高くしても固化や塊化などが起らず、重合性ビニルモノマーの単独ポリマーが生じず、かつ速やかに含浸、重合するという顕著な効果がえられる。

本発明に用いるPO系架橋重合体としてはエチレン、プロピレン、ブテンー1、ベンテンー1、
 15 3-メチルブテンー1、4-メチルブテンー1、
 4-メチルヘキセナー1、5-メチルヘキセナー1のようなモノオレフィンの単独重合体または共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体のごときモノオレフィンと他の重合性ビニルモノマーとの共重合体またはこれらの混合物を常法にしたがいジクミルバーオキサイド、2,5-ジーゼーブチルバーオキシベンゾエート、ベンゾイルバーオキサイドなどの有機過酸化物やα線、β線などの放射線照射により架橋させたものなどがあげられ、過酸化物で架橋したものがとくに好ましく、任意のMI(メルトインデックス)および軟化点を有するPO系架橋重合体に架橋して使用される。

30 本発明に用いるPO系架橋重合体の架橋度合は10~80%（重量%、以下同様）が好ましい。前記架橋度合は沸騰キシレンで24時間抽出したのちの不溶分を測定することによりなされるが、該架橋度の測定法で少しでも架橋していると本発明における効果を発揮する。しかしながら架橋度が低いと重合性ビニルモノマーを含浸したPO系架橋重合体粒子の合一化が一部発生するので10%以上架橋している事が好ましい。

前記粒子の架橋度が80%をこえるとそのような架橋度の粒子をうるためにには多量に架橋剤が必要となり、経済的に不利である。

本発明に用いるPO系架橋重合体粒子の粒子径としては約0.25~10mmであることが好ましい。

本発明に用いるPO系架橋重合体粒子に予め含

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特公 昭 63-28443

5

浸させる重合触媒としては、新しく重合触媒を含浸させなくてもPO系架橋重合体粒子中に残存している架橋剤検査を使用しても良く、そのような架橋剤としては前記のごとく過酸化物が好ましい。

前記重合触媒を含浸させる方法としてはポリビニルアルコール、メチルセルローズなどの水溶性高分子物質やリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウムなどの水難溶性無機物などを分散剤としてPO系架橋重合体粒子を水中に分散させた水分散系に重合触媒を投入し、前記重合体粒子の軟化点以上に加熱し、1時間温度保持するなどの方法があげられる。

前記のようにして含浸させる重合触媒としてはPO系架橋重合体への含浸時に分解消費しない物であればとくに限定されるものではなく、たとえばn-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルバーオキシ)パレレート、2, 2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、t-ブチルクミルバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルバーオキシラウレート、t-ブチルバーオキシベンゾエートなどがあげられ、その使用量としては触媒の種類、重合温度、重合性ビニルモノマー含浸量などによりことなるが、通常重合性ビニルモノマー100部に対し0.01~5部程度が好ましい。もちろん、PO系架橋重合体に残存する架橋剤検査を使用するばあいには重合触媒を使用しなくてもよい。

本発明に用いる重合性ビニルモノマーとしては、たとえばステレンや α -メチルステレン、 β -メチルステレンのごとき核置換ステレンなどのステレン系モノマーおよびアクリロニトリル、メチルメタクリレート、塩化ビニル、酢酸ビニルなどがあげられるが、ステレン系モノマーを用いるのが好ましい。

前記重合性ビニルモノマーの含浸量としてはとくに限定される物でないが、重合性ビニルモノマーの含浸量がPO系架橋重合体100部に対し5~300部が好ましい。前記重合性ビニルモノマーの含浸量が300部をこえるとPO系架橋重合体粒子からの発泡成形体はポリオレフィン系の発泡体とし

6

ての特性をあまり示さず、また5部未満になると重合性ビニルモノマーの含浸重合による改善効果がえられなくなる傾向が生ずる。

前記重合性ビニルモノマーのPO系架橋重合体粒子への含浸は該含浸を速やかにかつ均一にするため、PO系架橋重合体粒子が軟化していることが好ましく、ASTMD1525-70の測定法にしたがう軟化点以上で行なうのが好ましい。そのため前記PO系架橋重合体粒子に重合触媒を含浸させたものを使用し、一度にまたは徐々に重合性ビニルモノマーを添加したのちさらに重合温度まで昇温し重合させる方法や、前もつて重合温度まで昇温したのち一度にまたは徐々に重合性ビニルモノマーを添加し、含浸、重合させる方法などがあるが、とくに好ましくは水分散系でPO系架橋重合体粒子に架橋剤を含浸させ、昇温し架橋を行なつたのち一度にまたは徐々に重合性ビニルモノマーを添加して含浸、重合させることが好ましい。

本発明によりえられた重合性ビニルモノマーを含浸重合させたPO系架橋重合体粒子はプロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサンなどの脂防族炭化水素類、シクロブタン、シクロベンタンなどの環式脂防族炭化水素類、メチルクロライド、エチルクロライド、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類の発泡剤を含浸させ、水蒸気で加熱して発泡させる方法や加圧下の含浸状態から一気に大気圧下に放出し発泡させる方法などの公知の方法により発泡粒子とし型内発泡成形用などに供せられる。

前記のような方法でえられた本発明による改質ポリオレフィン系重合体粒子からの発泡成形体は、架橋ポリエチレン粒子からえられた発泡成形体と比較して発泡セル径が均一微細になり、高倍率まで発泡でき、発泡成形時の収縮が少なく、成形体の剛性が増し、プレスカットなどのカット性が向上するなどの優れた特性を有している。

以下、実施例において本発明の方法をさらに具体的に説明する。

40 実施例1~4および比較例1

常法により、酢酸ビニル含量10%、密度0.93、MII.5、ピカット軟化点73°C、平均粒子径約1.2mmの第1表に示す架橋度のエチレン-酢酸ビニル共重合体粒子をえた。1.5L耐圧重合機にえられた

(4)

特公 昭 63-28443

7

共重合体粒子200g、水800cc、リン酸カルシウム3.0g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ200mgおよびペゾイルバーオキサイド0.3gを入れ、搅拌分散させて100℃に昇温、1時間保持したのち200gのステレンモノマーを20分間かけて徐々に添加し、さらに20分間、100℃に保持したのち140℃に昇温し、3時間重合させた。重合終了後60℃以下に冷却したのち取出し、重合機内および粒子の状態を観察した。その結果を第1表に示す。

なおいざれのばあいも防水はほとんど離つておらずステレンホモポリマーが発生していなかつた。

第 1 表

実施例番号	架橋度	重合機内の状態	粒子の状態
1	7%	角張り、架橋にわざかにスケール付着	数個の粒子が付着した粒子がわざかに脱着
2	12%	スケールなし	粒子付着なし
3	50%	"	"
4	77%	"	"
比較例1	木炭 鶴	形状に1/3が塊化して付着	付着崩壊し、母板化

比較例 2

1.5L耐圧重合機に実施例2で用いたのと同じ架橋度12%のエチレン-酢酸ビニル共重合体粒子200g、水800cc、リン酸カルシウム3.0gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ200mgを入れ、搅拌分散させて100℃に昇温、保持した。これにペゾイルバーオキサイド0.3gをステレンモノマー200gに溶解させた20℃の混合物を20分間かけて徐々に添加し、さらに100℃で20分間保持したのち140℃に昇温したところ、140℃に昇温後30分で粒子が凝集・塊化した。

第1表から架橋度の差による重合機および粒子の状態の差が明白で架橋度10%以上ではスケール付着がなく、粒子付着もないことがわかる。また比較例2の結果から、たとえ架橋した粒子を用いても重合触媒を先に含浸させておかないと粒子が凝集・塊化することがわかる。

実施例 5

8

80L重合機に平均粒子径約2.7mm、M11.5、密度0.924、ピカット軟化点95℃のポリエチレン粒子12kg、リン酸カルシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8g、ジエーブチルペゾオキサイド30gおよび水40Lを入れ、搅拌分散させ、160℃まで昇温して1時間保持し架橋させた。架橋終了後約160℃に冷却したのちステレンモノマー8kgを一度に添加した結果、140℃になつた。140℃で5時間保持し、重合させた。

前記架橋ポリエチレン粒子の架橋度は52%であった。

重合機内スケールおよび粒子付着は全くなく、廃水中のステレンホモポリマーも認められなかつた。

えられた含浸粒子をスライスし、樹脂表面の色相からステレン含浸状態を測定したが均一に含浸していた。

えられた含浸粒子に60℃のジクロロジフルオロメタンの飽和ガス下ジクロロジフルオロメタンを20分間加熱充泡させ、見崩発泡倍率37倍の収縮がない予備充泡粒子をえた。この粒子を閉鎖しうるが密閉しない金型に充填し、水蒸気压1.2kg/cm²Gで形成し、35倍の成形体をえた。

成形体のセルは均一微細で硬芯もなく、ステレンが均一に含浸されていた。またこの成形体は手でおさえてもへこますのにかなりの力を要したが、市販のピーズ法充泡ポリエチレン成形体は手でおさえると簡単にへつこんだ。

前記の結果から本発明による成形品は剛性がかなり向上していることがわかる。

実施例 6

ピカット軟化点83℃、M12、平均粒子径約2mm、酢酸ビニル含量5%、密度0.92のエチレン-酢酸ビニル共重合体粒子100部にジクミルバーオキサイド0.24部を含混させ、150℃、1時間架橋させた架橋度82%の架橋粒子8kg、リン酸カルシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ8g、ステレンモノマー16kgおよび水40Lを80L

重合機に入れ搅拌分散させ、130℃まで2時間かけて徐々に昇温し、130℃で4時間重合させた。

重合機内スケールおよび粒子付着は全くなく、廃水中のステレンホモポリマーも認められなかつた。

BEST AVAILABLE COPY